

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-47554

(P2002-47554A)

(43)公開日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51)Int.Cl.⁷

C 23 C 8/38

// C 22 C 38/00

識別記号

3 0 2

F I

C 23 C 8/38

C 22 C 38/00

デマコード(参考)

4 K 0 2 8

3 0 2 X

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願2000-228786(P2000-228786)

(22)出願日

平成12年7月28日(2000.7.28)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 五十嵐 茂

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 林 一英

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 100084087

弁理士 鶴田 朝雄

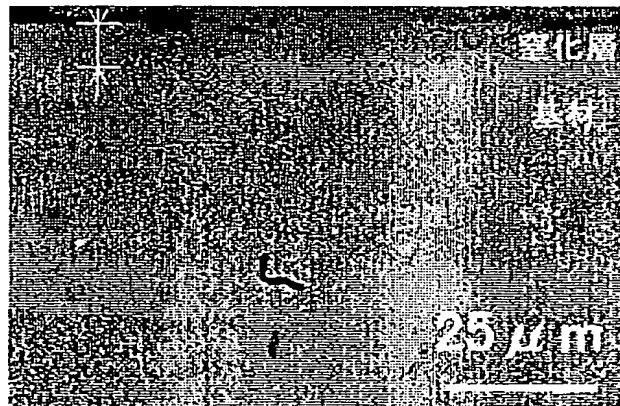
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金

(57)【要約】

【課題】 硬さと耐食性を兼ね備え、高温に加熱しても分解しない窒化層を表面に被覆したオーステナイト系鉄基合金を提供する。

【解決手段】 C_rおよびNを主成分とする第1の窒化物の層と、M₄N型面心立方構造で格子定数が0.38 nm～0.40 nmである第2の窒化物の層とを設けた鉄基合金であって、第1の窒化物の層の厚みが5 nm～200 nmで、第2の窒化物の層の厚みが0.5 μm～20 μmであり、鉄基合金に対し第2の窒化物の層より表面側に第1の窒化物の層が存在していることを特徴とする。例えば、該合金をイオン窒化炉に設置し、300 ℃～450 ℃の温度に3時間以上保持し、400～950 Vの印加電圧で0.7×10² Pa～1.3.3×10² Paの保持圧力にてイオン窒化することによって得られる。ガス窒化を用いても本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得ることができる。JISZ2371の塩水噴霧試験において100時間経過後も発錆しないし、500 ℃で2時間加熱しても第2の窒化物が実質的に分解しない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 CrおよびNを主成分とする第1の窒化物の層と、M₁N型面心立方構造で格子定数が0.38 nm～0.40 nmである第2の窒化物の層とが設けられた鉄基合金であって、第1の窒化物の層の厚みが5 nm～200 nmで、第2の窒化物の層の厚みが0.5 μm～20 μmであり、鉄基合金に対し第2の窒化物の層より表面側に第1の窒化物の層が存在していることを特徴とする窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金。

【請求項2】 JISZ2371の塩水噴霧試験において10時間経過後も発錆しないことを特徴とする請求項1に記載の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金。

【請求項3】 500℃で2時間加熱しても第2の窒化物が実質的に分解しないことを特徴とする請求項1に記載の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐食性、耐摩耗性および耐熱性に優れた窒化層を表面に被覆したオーステナイト系鉄基合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 オーステナイト系鉄基合金は、各種装置や機械部品など、特に厳しい耐食性が要求される部位に用いられることが多い。そのため、オーステナイト系鉄基合金に対しては、耐食性のほかに、耐摩耗性（硬さ）および耐熱性も強く求められる。そのような場合、オーステナイト系鉄基合金に各種表面処理を施すことによって、表面の耐食性を損なわずに硬化することが望まれる。

【0003】 表面処理の1つである窒化処理によってオーステナイト系鉄基合金の表面に形成される窒化物（CrN）は、当該合金の硬さを著しく増加させる反面、耐食性を大幅に低下させることができて、耐食性の低下は、表面にCrNが形成されることにより、当該合金の基材中のCrが表面側に取られてCr濃度が減少するためと考えられている。

【0004】 近年、CrNを形成しない窒化処理方法が研究されており、比較的低温（300℃程度）のイオン窒化処理によって形成される「S相」と呼ばれる窒化物が高性能であることが見いだされている（「熱処理」第25巻4号191～195行）。このS相の特徴は、非常に硬く且つ耐食性が良いという点にある。しかし、S相の欠点は、高温に加熱すると分解してCrNが大量に生成し、このために耐食性が低下し、且つ金属光沢が失われることである。従って、S相の産業用途が限られてしまう。

【0005】 このようなS相の欠点を解消できれば、高温且つ腐食雰囲気に曝される部材（エンジンバルブなどの機械部品や装置）、や腐食環境下において美観を必要とする製品（装飾品や眼鏡フレームなど）にも「CrN

10

20

30

40

50

を形成しない窒化処理」が適用でき、様々な産業分野で一段と広く利用されることが期待できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、硬さと耐食性を兼ね備え、高温に加熱しても分解しない窒化層を表面に被覆したオーステナイト系鉄基合金を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金は、CrおよびNを主成分とする第1の窒化物の層と、M₁N型面心立方構造で格子定数が0.38 nm～0.40 nmである第2の窒化物の層とを設けた鉄基合金であって、第1の窒化物の層の厚みが5 nm～200 nmで、第2の窒化物の層の厚みが0.5 μm～20 μmであり、鉄基合金に対し第2の窒化物の層より表面側に第1の窒化物の層が存在していることを特徴とする。

【0008】 本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金は、例えば、該合金をイオン窒化炉に設置し、300℃～450℃の温度に3時間以上保持し、400～950Vの印加電圧で0.7×10² Pa～13.3×10² Paの保持圧力にてイオン窒化することによって得られる。

【0009】 ガス窒化を用いても本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得ることができる。

【0010】 本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金は、JISZ2371の塩水噴霧試験において100時間経過後も発錆しないし、500℃で2時間加熱しても第2の窒化物が実質的に分解しない。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金は、CrおよびNを主成分とする第1の窒化物の層と、M₁N型面心立方構造で格子定数が0.38 nm～0.40 nmである第2の窒化物の層とを有する。第1の窒化物の層と第2の窒化物の層とは、1つの作製条件により同時に形成されるが、第2の窒化物の層の厚み方向の成長が著しく、第1の窒化物の層の厚み方向の成長は穏やかである。

【0012】 Crを多く有する第1の窒化物の層は20 nm以下と非常に薄い。従って、この供給源となる基材（オーステナイト系鉄基合金）のCr濃度の減少が極わずかであるから、該基材の耐食性が維持される。

【0013】 更に、表面側の第1の窒化物の層は高温で非常に安定であり、高温に加熱しても、硬度と耐食性を失わぬ、金属光沢を維持できる。

【0014】 第2の窒化物は、「S相」の結晶構造とは同じであるが、高温で処理しても結晶構造が変化しない点で「S相」とは異なる。ただし、その理由を本発明者は未だ解明していない。しかし、第1の窒化物の層と第2の窒化物の層とが重層でオーステナイト系鉄基合金

上に直接あるいは他の層を介して存在することで、耐食性、耐摩耗性及び耐熱性を具備したオーステナイト系鉄基合金が得られると考えられる。

【0015】具体的には、本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金は、JISZ2371の塩水噴霧試験において100時間経過後も発錆しないし、500℃で2時間加熱しても第2の窒化物が実質的に分解しない。

「第2の窒化物が実質的に分解しない」の表現は、具体的には、第2の窒化物が、X線回折測定結果において、加熱後において面心立方構造を維持し、メインピーク強度が加熱前のそれの60%を上回ることに基づく。

【0016】このように、本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金は、耐食性に優れている。

【0017】以下に、本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金の実施例を比較例と共に示す。

【0018】実施例1

SUS304試料をイオン窒化炉に設置し、450℃の温度に12時間保持し、900Vの印加電圧で0.7×10⁻²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0019】実施例2

SUS304試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に6時間保持し、400Vの印加電圧で13.3×10⁻²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:9でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

	Fe	Cr
実施例1	65.0	17.1
実施例3	65.8	17.0

【0025】次に、実施例1の被覆オーステナイト系鉄基合金の表面における走査オージェ電子顕微鏡による深さ方向分析結果を図5に示す。この分析結果において、厚み約10nmの第1の窒化物の層が確認された。

【0026】また、実施例3の被覆オーステナイト系鉄基合金の走査オージェ電子顕微鏡による深さ方向分析結果を図6に示す。この分析結果において、窒化層の最表面にはCrおよびNを主成分とする第1の窒化物の層が厚み約10nmで確認された。

【0027】更に、図5及び図6で、第1の窒化物の層の下側に、走査オージェ電子顕微鏡による深さ方向分析で、SUS304に含まれる合金元素およびNを含む第2の窒化物の層が、深さ方向に、組成がほぼ同一で確認された。

【0028】図5及び6の結果から、図2～4で確認された厚み数μmの窒化層のほとんどは第2の窒化物の層であり、第1の窒化物の層は最表面部分に極薄く存在していることがわかる。

【0020】実施例3

SUS304試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に6時間保持し、900Vの印加電圧で0.7×10⁻²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:9でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0021】実施例1の被覆オーステナイト系鉄基合金の表面部分の光学顕微鏡写真を図1に示す。また、当該表面部分の走査型電子顕微鏡による断面観察写真を図2に示す。これらの写真において、基材（オーステナイト系鉄基合金）とは異なる相、すなわち第2の窒化物を有する厚み約8μmの層が表面側に確認された。

【0022】実施例2～実施例3の被覆オーステナイト系鉄基合金の走査型電子顕微鏡による断面観察写真を図3～4に示す。これらの写真において、実施例2及び3においても、基材（オーステナイト系鉄基合金）とは異なる相、すなわち第2の窒化物を有する層が表面側に確認された。それらの厚みは、実施例2が約3μm、実施例3が約4μmであった。

【0023】更に、実施例1及び3の被覆中央部（第2の窒化物の層）の電子線マイクロアナライザーによる元素分析（単位：重量%）結果を表1に示す。この分析結果から、SUS304に含まれる合金元素およびNが検出され、第2の窒化物の層であることが確認された。

【0024】

【表1】

Ni	Mn	N
8.6	1.1	6.2
8.2	1.1	5.9

【0029】実施例1について、加熱前のX線回折測定結果と500℃の温度で、2時間加熱した後のX線回折測定結果とを図7に示す。加熱前のX線回折測定結果から、試料表面において、M₂N型面心立方構造で格子定数が約0.39nmの物質が主成分として検出された。また、加熱前後の比較から、「第2の窒化物」のメインピーク強度が加熱前のそれの70%程度検出され、主成分が第2の窒化物の結晶構造を維持していることが確認された。このことから、第2の窒化物は、高温に加熱しても実質的に分解しないことが確認された。

【0030】更に、実施例1～3について、硬度測定結果および塩水噴霧（500℃、2時間加熱の前後）による耐食性試験結果を表2に示す。表2から、実用に十分耐える硬さを有し、500℃の温度で、2時間加熱した後の耐食性も優れていることが判る。

【0031】

【表2】

	表面硬さ (HV0.01)	塩水噴霧試験	
		加熱前 (100時間経過後)	加熱後 (1時間経過後)
実施例1	1200	発錆なし	発錆なし
実施例2	900	発錆なし	発錆なし
実施例3	1100	発錆なし	発錆なし
比較例	1200	発錆なし	発錆あり

【0032】実施例4

SUS316試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で0.7×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0033】実施例5

SUS316試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、400Vの印加電圧で0.7×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0034】実施例6

SUS316試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で0.7×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:9でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0035】実施例7

SUS316試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で13.3×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0036】実施例8

SUS316試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、400Vの印加電圧で13.3×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0037】実施例9

SUS316試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で13.3×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:9でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0038】実施例10

SUH330試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で0.7×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0039】実施例11

SUH330試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の

温度に3時間保持し、400Vの印加電圧で0.7×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0040】実施例12

SUH330試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で0.7×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:9でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0041】実施例13

SUH330試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で13.3×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0042】実施例14

SUH330試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、400Vの印加電圧で13.3×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0043】実施例15

SUH330試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に3時間保持し、900Vの印加電圧で13.3×10²Paの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:9でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。

【0044】実施例4～実施例15について、硬度測定結果および塩水噴霧による耐食性試験結果を表3に示す。表3から、本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金が実用に十分耐える硬さを有し、耐食性に優れ、かつ高温で安定であることが示される。

【0045】

【表3】

表面硬さ		塩水噴霧試験
(HV0.01)		加熱前
		(100時間経過後)
実施例4	1000	発錆なし
実施例5	900	発錆なし
実施例6	1000	発錆なし
実施例7	1100	発錆なし
実施例8	1000	発錆なし
実施例9	1100	発錆なし
実施例10	1200	発錆なし
実施例11	1000	発錆なし
実施例12	1100	発錆なし
実施例13	1200	発錆なし
実施例14	1100	発錆なし
実施例15	1100	発錆なし

【0046】比較例

SUS304試料をイオン窒化炉に設置し、400℃の温度に8時間保持し、600Vの印加電圧で5Torrの保持圧力にて、ガス比をN₂:H₂=1:4でイオン窒化して、窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金を得た。この被覆は、「S相」であった。

【0047】比較例について、加熱前のX線回折測定結果と500℃の温度で、2時間加熱した後のX線回折測定結果を図8に示す。加熱前の試料表面において、M₂N型面心立方構造格子定数が約0.39nmの物質が主成分として検出された。しかし、500℃の温度で、2時間加熱した後には、「S相」のメインピーク強度が加熱前のそれの45%まで低下し、CrNが多量に生成していた。

【0048】比較例について、硬度測定結果および塩水噴霧による耐食性試験結果を表2に示す。表2から、実

用に十分耐える硬さを有し、耐食性も本発明の窒化層被覆オーステナイト系鉄基合金と同程度であったが、500℃の温度で、2時間加熱した後の耐食性が劣っていた。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、表面硬さ、耐食性および耐熱性の優れた窒化物の層を表面に被覆したオーステナイト系鉄基合金が実現できた。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 実施例1の被覆オーステナイト系鉄基合金の表面部分の光学顕微鏡写真。

【図2】 実施例1の被覆オーステナイト系鉄基合金の表面部分の走査型電子顕微鏡による断面観察写真。

【図3】 実施例2の被覆オーステナイト系鉄基合金の走査型電子顕微鏡による断面観察写真。

【図4】 実施例3の被覆オーステナイト系鉄基合金の走査型電子顕微鏡による断面観察写真。

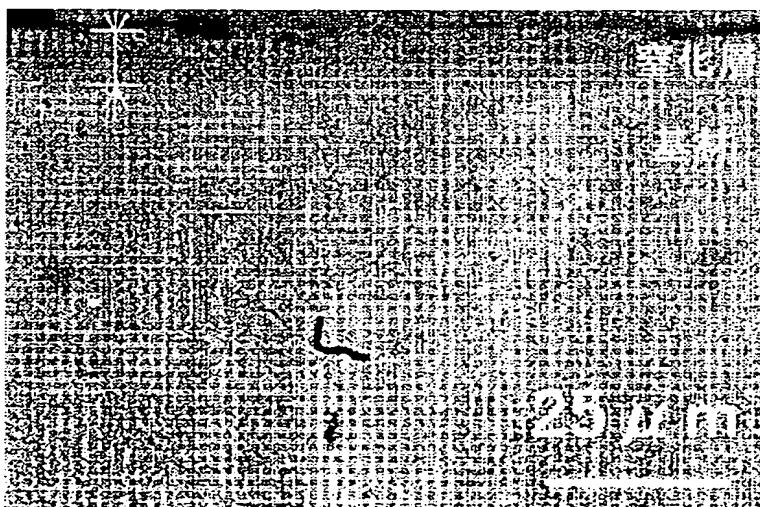
【図5】 実施例1の被覆オーステナイト系鉄基合金の表面における走査オージェ電子顕微鏡による深さ方向分析結果を示すグラフ。

【図6】 実施例3の被覆オーステナイト系鉄基合金の表面における走査オージェ電子顕微鏡による深さ方向分析結果を示すグラフ。

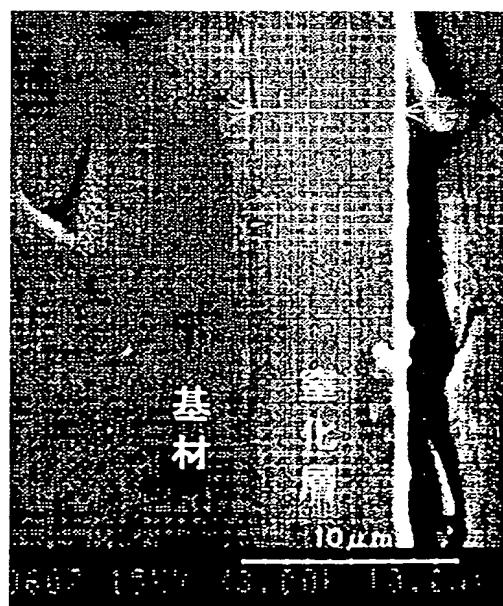
【図7】 実施例1について、加熱前のX線回折測定結果と500℃の温度で、2時間加熱した後のX線回折測定結果とを示すグラフ。

【図8】 比較例について、加熱前のX線回折測定結果と500℃の温度で、2時間加熱した後のX線回折測定結果とを示すグラフ。

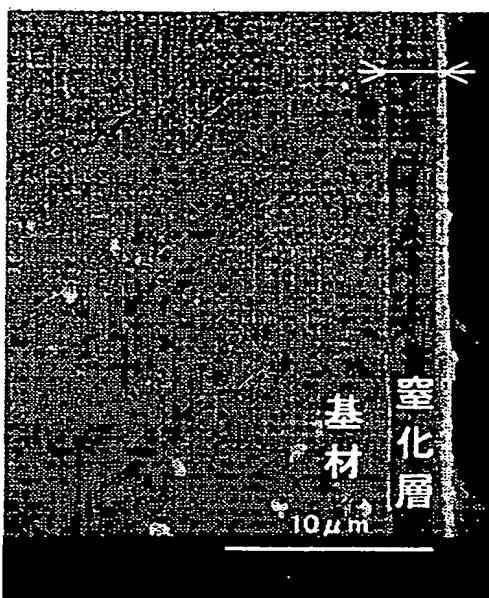
【図1】



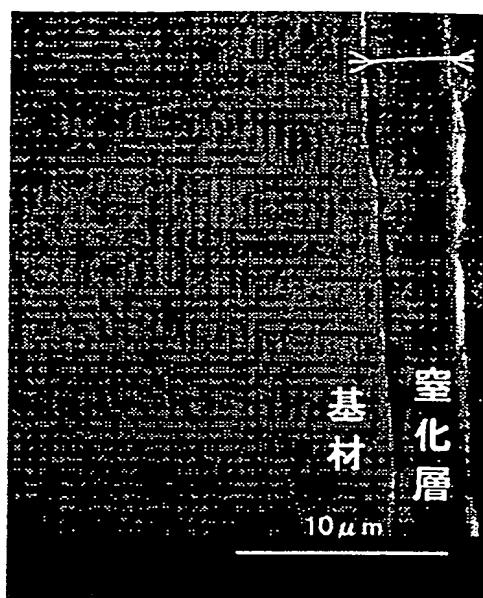
【図2】



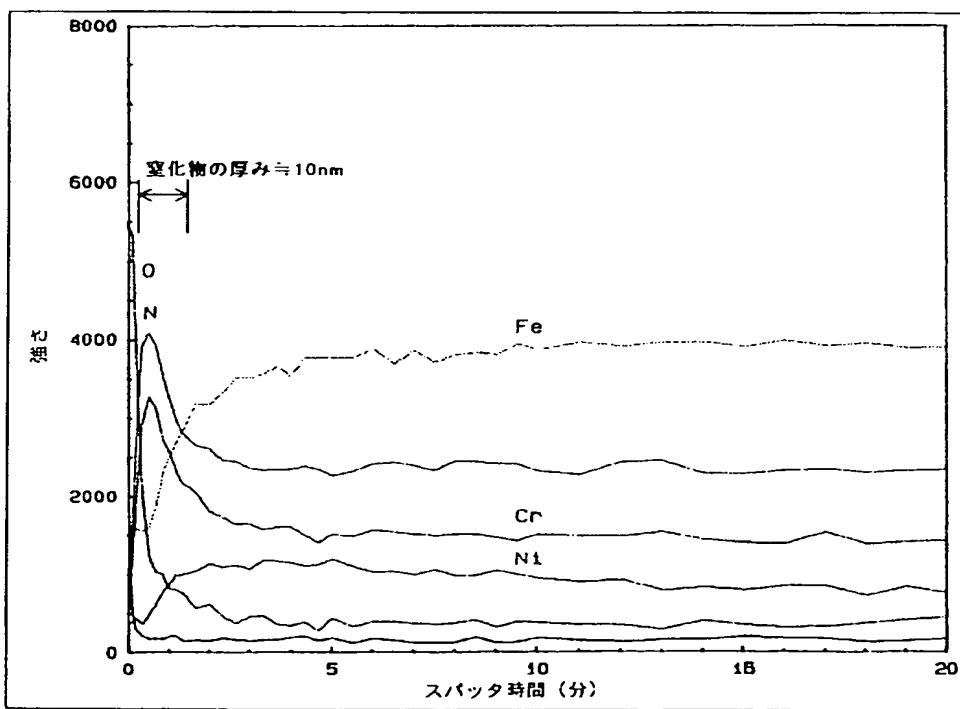
【図3】



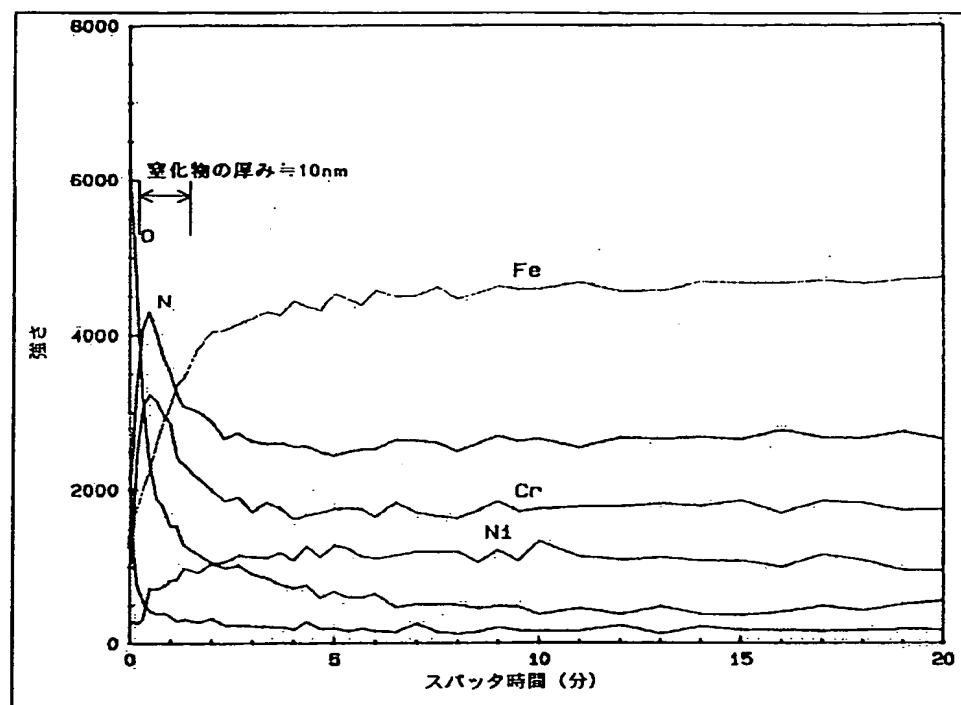
【図4】



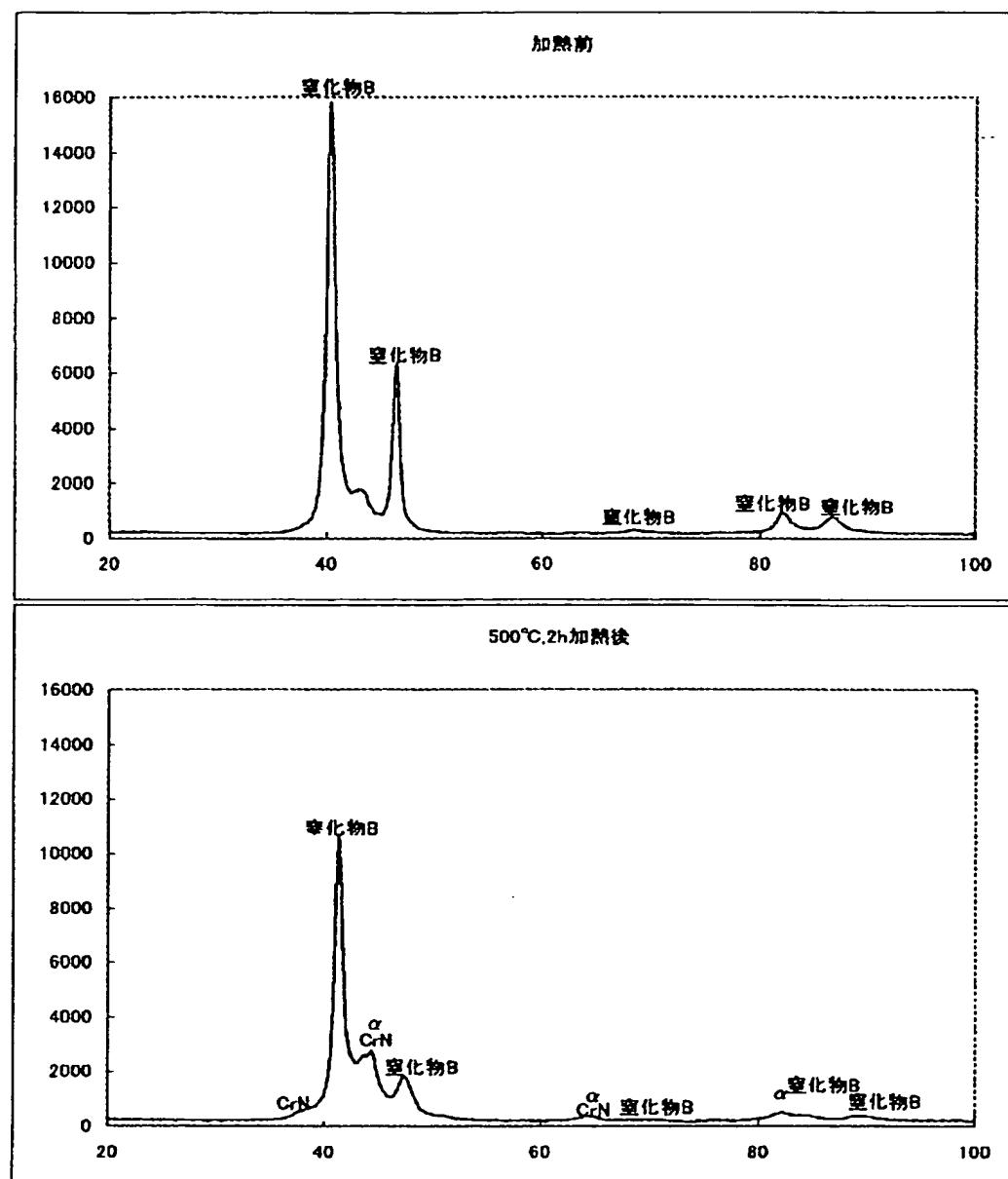
【図5】



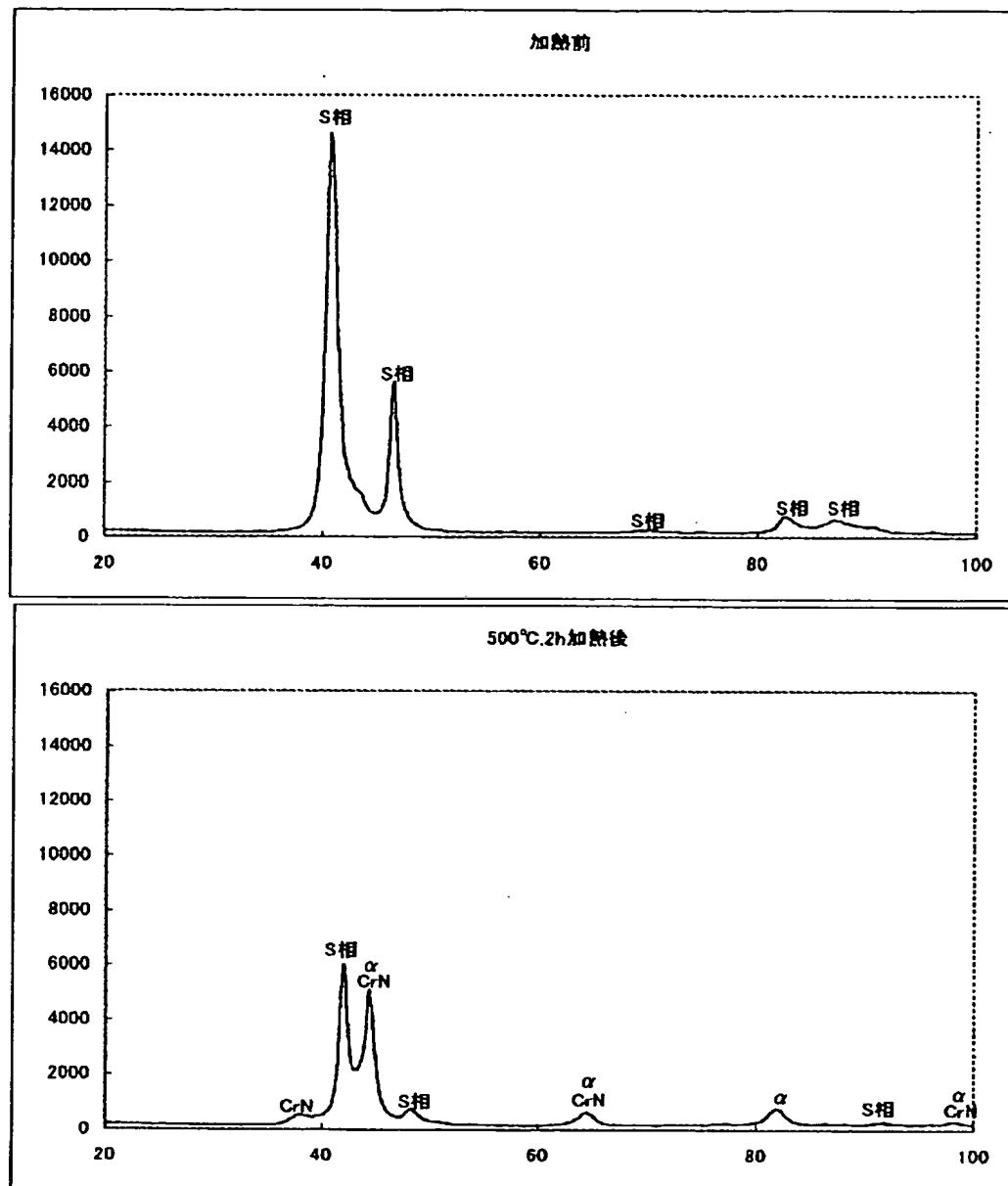
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 能之

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4K028 BA02 BA12